

003894780

WPI Acc No: 1984-040322/ 198407

XRAM Acc No: C84-017077

XRPX Acc No: N84-030440

Oxide single crystal mfr. - by converting crystalline oxide to
non-crystalline form by abrupt cooling, and recrystallising

Patent Assignee: TOKYO SHIBAURA DENKI KK (TOKE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59003091	A	19840109	JP 82112062	A	19820629	198407 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82112062 A 19820629

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59003091	A		5		

Abstract (Basic): JP 59003091 A

Crystalline oxide (e.g. ferroelectric substances selected from Ba titanate, Sn titanate, Ca titanate, Mg titanate-lead zirconate, Ba stannate, Li niobate, Na niobate, K niobate, Li tantalate, Na tantalate, K tantalate, Pd germanate, Pd silicate, ZnO, Bi oxide, and lithium borate) is converted into noncrystalline substance by a liq. abrupt cooling method or a vapour deposition method on a base plate (e.g. sapphire single crystal plate, etc.). The crystalline oxide is recrystallised at a temp. below m.pt. + 300 deg.C, with a max. temp. above crystallisation temp. by seeding at one end of the oxide. The temp. of the recrystallisation is of a local temp. gradient.

The method can mass produce oxide single crystal having a large area and thickness of 1 mm or less and free of defects. The crystal used as elemental material for piezoelectric element, electro-optical elements, etc.

Title Terms: OXIDE; SINGLE; CRYSTAL; MANUFACTURE; CONVERT; CRYSTAL; OXIDE; NON; CRYSTAL; FORM; ABRUPT; COOLING; RECRYSTALLISATION

Index Terms/Additional Words: ELECTRO-OPTICAL; ELEMENT; PIEZOELECTRIC

Derwent Class: E37; L03; U11; X12

International Patent Class (Additional): C30B-001/06; C30B-029/22;

H01B-003/10; H01L-041/18

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-D; E31-P05; E31-Q; E35; L02-A09

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01; X12-E01B

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A103 A111 A119 A212 A220 A256 A332 A350 A382 A422 A540 A541 A546
A673 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720
M903 N173 N511 N512 N513 N514 Q453 Q454
02 A546 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M720 M903 N173 N511 N512 N513 N514 Q453 Q454
03 A383 A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411
M720 M903 N173 N511 N512 N513 N514 Q453 Q454
04 A103 A940 B105 B701 B711 B720 B803 B831 C108 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M720 M903 N173 N511 N512 N513 N514 Q453 Q454

Derwent Registry Numbers: 1501-P; 1501-S; 1520-P; 1520-S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—3091

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 30 B 1/06 7417—4G
 // C 30 B 29/22 7417—4G
 H 01 B 3/10 6843—5E
 H 01 L 41/18 101 7131—5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月9日

発明の数 1
 審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 酸化物単結晶の製造方法

京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑯ 特 願 昭57—112062

⑰ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)6月29日

川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 発 明 者 島貫専治

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外 2 名

川崎市幸区小向東芝町1番地東

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 単相または固溶体から成る結晶質酸化物を、非晶質化した後、この非晶質酸化物を局所的な温度勾配下で、順次端部側より再結晶化することを特徴とする酸化物単結晶の製造方法。

(2) 結晶質酸化物の非晶質化を液体急冷法により行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造方法。

(3) 結晶質酸化物の非晶質化を、蒸着法により基板物質に付着させて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造方法。

(4) 基板物質として単結晶基板を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の酸化物単結晶の製造方法。

(5) 再結晶化を、最高温度が結晶化温度以上で、融点+300℃以下の温度で行なうことを特

徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造方法。

(6) 再結晶化を、非晶質酸化物の一端に種付けして行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造方法。

(7) 結晶質酸化物として強誘電体を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造方法。

(8) 強誘電体がチタン酸鉛、チタン酸バリウム、チタン酸ストロチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸鉛、スズ酸バリウム、ニオブ酸リチウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸リチウム、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウム、ゲルマン酸鉛、ケイ酸鉛、酸化亜鉛、酸化ビスマス、ホウ酸リチウムのうちから少なくとも1種から成ることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の酸化物単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、圧電素子、熱電素子、電気光学素子などの素子材料に用いられる酸化物単結晶の製造方法に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

一般に薄膜あるいは厚膜状の誘電体酸化物単結晶は、弾性表面波デバイスや超音波トランスデューサなどの圧電素子、赤外線センサー、パイロピジョンなどの熱電素子、あるいは光変調器や光導波路などの電気光学素子として広く使用されている。

従来、このような薄膜あるいは厚膜状の誘電体の酸化物単結晶は、チ、クラルスキー法によって溶液酸化物から種付けして育成された大型単結晶をスライジング、研磨などの加工工程を経て板状に形成し、実用に供されていた。

しかしながら、大面積の薄膜あるいは厚膜状の単結晶を作製すると、大型単結晶が必要となるが、一般にクラックや欠陥の少ない大型単結晶はチ、クラルスキー法によって得ることは難しい。また必要とする単結晶の厚さが薄

化することを特徴とするものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において用いる結晶質酸化物としては、例えば、強誘電体の他、酸化物の磁性材料や導電材料、半導体材料、および絶縁材料などが用いられる。このうち強誘電体として用いられる材料としては、例えばチタン酸鉛、チタン酸バリウム、チタン酸ストロチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸鉛、スズ酸バリウム、ニオブ酸リチウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸リチウム、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウム、ゲルマン酸鉛、ケイ酸鉛、酸化亜鉛、酸化ビスマス、ホウ酸リチウムのうちから選ばれた少なくとも1種以上のものである。

このような結晶質酸化物を非晶質化する方法としては、結晶質酸化物を一旦熔融して均質な組成にした後、急冷して凝固させる液体急冷法と、基板物質の上に蒸着して成長させる蒸着法とに大別される。

くなるほど加工による損失が大きく、歩留が悪くなり、しかもスライジングでは1mm以下の厚膜単結晶の作製は困難であった。

このため、液相エピタキシャル法(LEP法)気相エピタキシャル法(VPE法)などによって薄膜あるいは厚膜の単結晶を作製する方法も従来試みられている。

しかしながらこれらの方法では組成の均一なものが得にくく、量産性が劣る上、多成分系の単結晶の成長が極めて遅いなどの欠点がある。

〔発明の目的〕

本発明は、かかる点に鑑みなされたもので、大面積で欠陥が少なく、1mm以下の薄膜や厚膜の単結晶が得られ、しかも製造が容易であり、量産性に富むと共に低コストな酸化物単結晶の製造方法を提供するものである。

〔発明の概要〕

本発明は単相または固溶体から成る結晶質酸化物を、非晶質化した後、この非晶質酸化物を局部的な温度勾配下で、順次端部側より再結晶

液体急冷法としては、例えば第1図に示すように結晶質酸化物を白金るつぼ1で一旦熔融して均質な組成の酸化物融体2とし、これを回転している金属製の双ロール3の間に押し込んで、圧延急冷すると、大面積の厚膜状の非晶質酸化物4が得られる。この場合金属製の双ロール3としてはスチール、銅、ステンレスなどのロールを用い、また単ロールによって急冷しても良い。またこの他の液体急冷法としては高速移動する金属ベルトに酸化物融体を注ぐ方法、あるいは酸化物融体中に冷却媒体を浸漬して引き上げるアイソピング法なども用いることができる。

このようにして得られた厚膜状の非晶質酸化物4は例えば第2図に示すように羽子板状に加工し、この上下両側に平行ヒーター5、6を近接して配設し、面積の小さい端部側から局部的な温度勾配を与えながら順次加熱して再結晶化し、酸化物単結晶6を作製する。

この再結晶化における加熱手段としては、上下の平行ヒーター5、6に限らず、レーザーあ

るいはアークイメージなどにより、順次加熱しても良い。

また再結晶化するための最高熱処理温度は、酸化物の種類によって異なり、例えば酸化物が、コングルメントに溶解する場合、その熱処理温度は融点以上融点+300℃以下が好ましい。融点未満であると単結晶の成長速度が遅く量産性が低下し、また融点+300℃を超える高温では酸化物の成分が蒸発により組成偏析を起し易く、均質な酸化物単結晶が得られない。

また酸化物がインコングルメントに溶解する場合、本来の酸化物とは別の酸化物に分解するため、溶解することができない。この場合の熱処理温度は結晶化温度以上で融点以下の温度範囲とすることにより、粒成長によって非晶質酸化物から単結晶酸化物への成長を行なうことができる。特にこの粒成長は通常の焼結体の粒成長と異なり温度勾配下では非晶質からの、あるいは極めて微細な結晶粒からの粒成長となるため単結晶の成長速度は速く、しかも1mm以下の

ガラス基板を用いるが、サファイヤ基板のように単結晶基板を用いた方がこの上に蒸着した非晶質酸化物の単結晶化が容易である。また非晶質酸化物の一端に種付けをした後、再結晶化する方法が、むだな接発生がなく単結晶化が極めて容易となる。

また基板物質がガラス基板である場合は、予め基板表面に極く薄い単結晶膜または配向性の多結晶膜を付着させておくと単結晶化が容易となる。この場合、付着する単結晶および多結晶膜は目的とする酸化物の格子定数に近いものが望ましく、また配向性の多結晶膜は層状化合物を用いることが好ましい。

〔発明の実施例〕

実施例1

Pb₅Ge₃O₁₁ から成る組成の粉体 100g を第1図に示すように白金るつぼ1で溶融し、これを10 cm/secの周速で回転するスチール製の双ロール2に流し込んで圧延急冷し、幅約60mm、長さ400mm、厚さ500μmの透明な厚膜を作製した。

厚膜あるいは厚膜状であれば更に成長が速い。

また結晶質酸化物を蒸着法により非晶質化する方法としては、例えば高周波スパッタリング法、直流スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、化学蒸着法(CVD法)などが挙げられる。

例えばスパッタリング法による場合、第3図に示すようにガス導入バルブ7と排気バルブ8を設けた真空容器9内に、高周波電源10に接続した、結晶質酸化物11のターゲット12を設けると共に、これと対向して基板13を配置して、高周波スパッタリングを行ない、300℃以下の基板温度で基板13上に非晶質酸化物4を形成する。次に第4図に示すように試料全体に平行ヒーター5,6を設けて、基板13の表面の非晶質酸化物4を局部的な温度勾配下で順次端部側より熱処理して酸化物単結晶6を作成する。

この場合、基板としては、サファイヤ基板、

この厚膜の一部を取ってX線回折で調べたところ非晶質であることが確認された。この非晶質酸化物4を示差熱分析により結晶化温度を測定したところ、380℃で、融点は740℃であった。次にこの非晶質酸化物4を第2図に示すように、その上下両側に2本の白金ヒーター5を配置し、最高温度が800℃、温度勾配200℃/cmの条件下で、5mm/分の速さで通過させて端部側から再結晶化した。

このようにして得られた酸化物単結晶の一部をX線ラウエ写真を撮ったところ、膜面がC面であるPb₅Ge₃O₁₁の単結晶であることが確認された。

このPb₅Ge₃O₁₁は優れた熱電特性を有する熱電材料として利用されており、従来の大型単結晶からのスライジングでは1mm以下の厚膜形成は困難であったが、本発明方法では容易に製造することができた。

実施例2

第3図に示す高周波スパッタ装置を用い0.76

$PbTiO_3 + 0.24CaTiO_3$ (モル比) から成る組成の焼結体をターゲット12として、ガス圧 5×10^{-2} Torr のアルゴン、酸素 (混合比 6 : 4) の雰囲気中で放電させて、ターゲット12に対向して配置されたガラス基板13上に非晶質酸化物4の薄膜をスパッタ蒸着した。なおこの場合、ガラス基板13は室温とした。また得られた薄膜は縦80mm、横80mm、厚さ20 μ mであり、これをX線回折で調べたところ非晶質であることが確認された。またこの非晶質酸化物を示差熱分析で調べたところ結晶化温度470℃、融点1260℃であった。

このようにしてガラス基板13上に形成された非晶質酸化物4を第4図に示すように2本の白金ヒーター5により最高温度が800℃、温度勾配300℃/cmの条件下で、2mm/分の速さで通過させて、端部側から順次再結晶化した。

このようにして得られた酸化物単結晶4の一部をX線ラウエ写真を撮ったところ、膜面がC面であるペロブスカイト型の単結晶であることが

が確認された。

この $PbTiO_3$ 酸化物単結晶は圧電材料として広く利用され、本発明方法によれば室温下でのスパッタリングで且つ低価格のガラス基板13を使用できると共に、100 μ m以下の薄膜も容易に得ることができる。また本発明により得られた $PbTiO_3$ 酸化物単結晶は、配向軸からのずれが2度以内で高配向していると共に優れた圧電特性を有していることが認められた。例えば、厚み方向の電気機械結合係数 K_t が70%、広がり方向の電気機械結合係数 K_p が5%で、チオクラルスキー法で得られた単結晶に近い性能を持っており、弾性表面波デバイスや圧電トランスデューサの素子として好適なものである。

〔発明の効果〕

以上説明した如く、本発明に係る酸化物単結晶の製造方法によれば、従来の大型単結晶からのスライシングに比べ、大面積で欠陥がなく1mm以下の薄膜や厚膜の単結晶が得られ、しかも製造が容易で量産性に富み、低コストに製造す

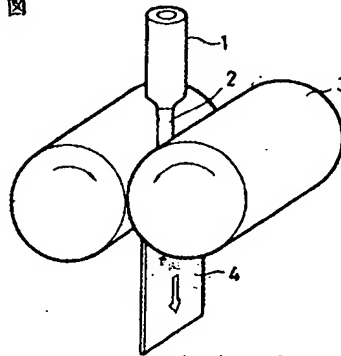
ることができると等価な効果を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

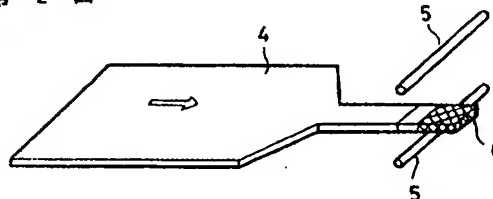
第1図は本発明の一実施例によるもので、液体急冷法により非晶質酸化物を作製している状態を示す斜視図、第2図は液体急冷法により得られた非晶質酸化物を再結晶化している状態を示す斜視図、第3図は高周波スパッタ装置により非晶質酸化物をスパッタ蒸着している状態を示す装置の概略図、第4図は基板上にスパッタ蒸着された非晶質酸化物を再結晶化している状態を示す斜視図である。

1…るつぼ、2…酸化物酸体、3…双ロール、4…非晶質酸化物、5…ヒーター、6…酸化物単結晶、7…真空容器、8…高周波電源、9…ターゲット、10…基板。

第1図

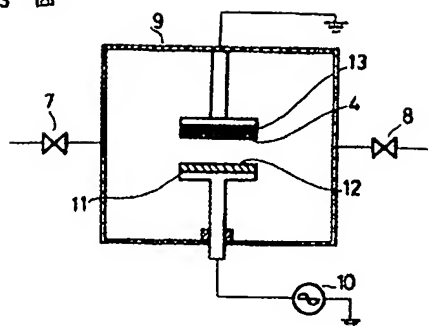


第2図

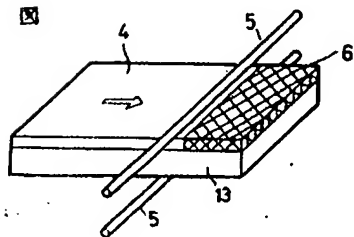


出願人代理人 弁理士 鈴江 成彦

第 3 图



第 4 图



THIS PAGE BLANK (USPTO)